

ETUDE CONFORMATIONNELLE DES DIFORMYL-2,3 FURANNE
ET THIOPHENE PAR RMN

B. Roques et M.C. Fournié-Zaluski
Département de Chimie - Ecole Polytechnique
17, rue Descartes, 75-Paris 5ème. France

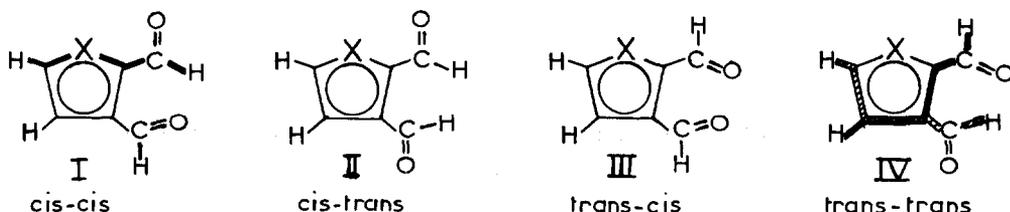
(Received in France 2 December 1970; received in UK for publication 7 December 1970)

Au cours de travaux publiés précédemment (1) (2) (3) (4) nous avons déterminé la conformation des formyl-2 et formyl-3 furannes et thiophènes ainsi que celle d'un certain nombre de leurs dérivés. Ces déterminations ont été effectuées par RMN et sont basées sur l'existence de constantes de couplages stéréospécifiques entre protons séparés par cinq liaisons dans des composés fortement conjugués de structures planes.

L'existence de cette stéréospécificité, et la connaissance des valeurs maximales de ces constantes de couplage vont nous permettre d'élucider la conformation des diformyl-2,3 furanne et thiophène 1 et 2.

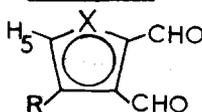
Ces composés se prêtent à une étude par RMN car ils présentent une structure plane, due à la conjugaison des deux groupements formylés avec l'hétérocycle ; cette coplanéité est démontrée par l'étude des déplacements chimiques des protons H₄ et H₅ qui suivent les règles d'additivité des effets des substituants (tableau I).

A une structure plane, nous pouvons faire correspondre quatre conformations, suivant les dispositions relatives des deux groupements formylés : cis-cis I, cis-trans II, trans-cis III et trans-trans IV.



Les structures II et III sont sans doute d'un poids négligeable à cause de l'importance des potentiels de répulsion O-O ou H-H entre les deux aldéhydes (5). Nous ne considérerons donc dans ce travail que les conformations cis-cis I et trans-trans IV.

TABLEAU I



N ^{os}	solvant	X	R	δ_{H_4} ppm		δ_{H_5} ppm	
				δ_{mes}	δ_{cal}	δ_{mes}	δ_{cal}
1	$CDCl_3$	O	H	7,00	7,10	7,70	7,82
2	$CDCl_3$	S	H	7,65	7,65	7,78	7,78
3	$CDCl_3$	S	Br	-	-	7,70	7,66

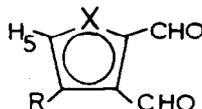
D'après les règles de la stéréospécificité des couplages entre protons séparés par cinq liaisons, au conformère cis-cis I, devra correspondre un couplage $J_{CHO_2H_5}$ maximum tandis qu'au conformère trans-trans IV correspondront des couplages $J_{CHO_2H_4}$ et $J_{CHO_3H_5}$ maximum. Si les diformyl-2,3 furanne et thiophène 1 et 2 existent à température ordinaire sous forme d'un mélange de rotamères les différents couplages précédemment cités existeront tous, mais avec des valeurs moyennées par le pourcentage des deux conformères.

L'examen des spectres de RMN de ces deux composés laisse apparaître l'existence de ces différents couplages* (tableau II), ce qui montre la présence d'un

*Nous notons l'existence dans les deux séries d'un couplage $J_{CHO_3H_4} \approx 0,40$ Hz, déjà observé dans les formyl-3 furanne et thiophène. Ce couplage entre protons séparés par quatre liaisons ne présente pas de caractère stéréospécifique.

équilibre entre les conformations cis-cis I et trans-trans IV. La comparaison de la valeur de ces constantes avec celles correspondant à des conformations bloquées nous permet de déterminer approximativement les proportions du mélange.

TABLEAU II



N ^{os}	solvant	X	R	J _{CHO₂H₅}	J _{CHO₂H₄}	J _{CHO₃H₅}
1	CDCl ₃	O	H	0,25 Hz	0,50 Hz	0,55 Hz
2	CDCl ₃	S	H	0,90 Hz	0,25 Hz	0,35 Hz
3	CDCl ₃	S	Br	1,10 Hz	≈ 0 Hz	≈ 0 Hz

En série furannique, nous utiliserons les valeurs de $J_{\text{CHO}_2\text{H}_5} = 1,00$ Hz et $J_{\text{CHO}_2\text{H}_4} = 0,75$ Hz correspondant aux deux conformations planes cis et trans du furfural (3). Nous trouvons donc pour le diformyl-2,3 furanne, $P = \frac{J_{\text{mesuré}}}{J_{\text{maximum}}}$:

$$P = \frac{0,25}{1} = 25\% \text{ de forme I à partir de la constante } J_{\text{CHO}_2\text{H}_5}$$

$$P = \frac{0,50}{0,75} = 66\% \text{ de forme IV à partir de la constante } J_{\text{CHO}_2\text{H}_4}$$

Soit en moyenne 70% de conformère trans-trans IV pour 30% de conformère cis-cis I

En série thiophénique nous utiliserons les valeurs $J_{\text{CHO}_2\text{H}_5} = 1,30$ Hz et $J_{\text{CHO}_2\text{H}_4} = 0,70$ Hz déterminées pour les deux conformations bloquées possibles du formyl-2 thiophène (3) et $J_{\text{CHO}_3\text{H}_5} = 1,00$ Hz correspondant à une conformation totalement trans du formyl-3 thiophène (4). Nous obtenons donc pour le diformyl-2,3 thiophène 2 :

$$P = \frac{0,90}{1,30} = 69\% \text{ de la forme I à partir de la constante } J_{\text{CHO}_2\text{H}_5}$$

$$P = \frac{0,25}{0,70} = 35\% \text{ de la forme IV à partir de la constante } J_{\text{CHO}_2\text{H}_4}$$

$$P = \frac{0,35}{1,00} = 35\% \text{ de la forme IV à partir de la constante } J_{\text{CHO}_3\text{H}_5}$$

Soit en moyenne 66% de conformation cis-cis I et 34% de conformère trans-trans IV. Il faut noter de plus que la détermination de ces proportions en série furannique nous permet d'approcher la valeur maximum de la constante $J_{\text{CHO}_3\text{H}_5}$ qui jusqu'alors n'a pas été déterminée de façon très précise. On obtient : $J_{\text{CHO}_3\text{H}_5} = \frac{J_{\text{mesurée}}}{P} = \frac{0,55 \times 100}{70} \approx 0,77$ Hz. Cette valeur très proche de celle trouvée à température ordinaire pour le formyl-3 furanne (4) vient étayer l'hypothèse que nous avons faite d'une conformation pratiquement totalement trans de cet aldéhyde.

La diminution très importante du pourcentage de rotamère cis de l'aldéhyde en 2 lorsque l'on passe des formyl-2 thiophène ou furanne aux diformyl-2,3 thiophène ou furanne peut paraître à priori étonnante du fait de la conjugaison plus importante des substituants en 2. Cependant la présence de deux groupements carbonylés en ortho l'un de l'autre provoque un abaissement mutuel de leur barrière de rotation. On peut penser que dans ces conditions les facteurs qui stabilisent le CHO en 3 sous la conformation trans sont plus importants que ceux qui stabilisent le CHO en 2 dans la conformation cis.

Il faut enfin noter le rôle important joué sur la conformation du diformyl-2,3 thiophène par l'introduction d'un substituant en 4 ; c'est ainsi que l'on observe dans le diformyl-2,3 bromo-4 thiophène 3 une augmentation du pourcentage de conformère cis-cis I (84%) due à l'interaction Br-CHO₃ (tableau II).

CONCLUSION

Au cours de cette étude préliminaire nous avons mis en évidence les proportions relatives de conformères cis-cis I et trans-trans IV des diformyl-2,3 thiophène et furanne. Nous poursuivons actuellement l'étude de ces composés et d'autres orthodialdéhydes hétérocycliques par RMN basse température, afin de déterminer les interactions stabilisatrices entre les groupements formylés et l'hétérocycle, ainsi que les variations apportées dans les valeurs des barrières de rotation par la présence de ces substituants en ortho l'un par rapport à l'autre.

REFERENCES

- 1) B. Roques, S. Combrisson, C. Riche et C. Pascard-Billy, Tetrahedron, **26**, 3555, (1970).
- 2) S. Combrisson, B. Roques, P. Rigny et J.J. Basselier, Canad. J. Chem., (1971) à paraître.
- 3) B. Roques et M.C. Fournié-Zaluski, J. Org. Magn. Resonance, (1971) à paraître.
- 4) M.C. Zaluski et B. Roques, Tetrahedron Letters, à paraître.
- 5) H. Lumbroso et P. Pastour, C.R. Acad. Sci. France, **261**, 1279, série C, (1965).
- 6) S. Gronowitz et A. Rosenberg, Arkiv Kemi, **8**, 23, (1955).